

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-41093

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶ C 22 C 38/00 38/44	識別記号 3 0 2	府内整理番号 F I C 22 C 38/00 38/44	技術表示箇所 3 0 2 Z
--	---------------	--	-------------------

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-191983

(22)出願日 平成7年(1995)7月27日

(71)出願人 000001258
川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28
号
(72)発明者 山根 康義
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内
(72)発明者 小関 智也
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内
(74)代理人 弁理士 小杉 佳男 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57)【要約】

【課題】 CO_2 、 Cl^- 、 H_2S 等を含む過酷な腐食環境下において優れた耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性有する耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 C含有量を0.01 mass%以上0.05 mass%以下にした13%Cr鋼にNi、Mo、Cu、NおよびCaを添加し、さらにSi、Al、Oを低減した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $C: 0.01 \text{ mass\%}$ 以上 0.05 mass\% 以下、
 $Si: 0.30 \text{ mass\%}$ 以下、
 $Mn: 0.30 \text{ mass\%}$ 以上 1.20 mass\% 以下、
 $P: 0.025 \text{ mass\%}$ 以下、
 $S: 0.003 \text{ mass\%}$ 以下、
 $Cr: 12.0 \text{ mass\%}$ 以上 14.0 mass\% 以下、
 $Ni: 3.0 \text{ mass\%}$ 以上 5.5 mass\% 以下、
 $Mo: 1.0 \text{ mass\%}$ 以上 2.5 mass\% 以下、
 $Cu: 1.0 \text{ mass\%}$ 以上 2.5 mass\% 以下、
 $Al: 0.01 \text{ mass\%}$ 以上 0.05 mass\% 以下、
 $N: 0.03 \text{ mass\%}$ 以上 0.08 mass\% 以下、
 $O: 0.005 \text{ mass\%}$ 以下を含有し、残部が Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】 さらに、

$Ca: 0.001 \text{ mass\%}$ 以上 0.005 mass\% 以下、を含有することを特徴とする請求項1記載の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば原油の油井や天然ガスのガス井の鋼管として使用される耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼に関し、特に、炭酸ガス (CO_2)、塩素イオン (Cl^-)、硫化水素 (H_2S)などを含む極めて腐食環境の厳しい油井やガス井の鋼管として使用するのに適した、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年に至り、原油価格の高騰や近い将来に予測される石油資源の枯渇化を目前にして、従来は顧みられなかったような深層油田や、開発が一旦は放棄されていた腐食性の強いサワーガス田等に対する開発が、世界的規模で盛んになっている。このような油田やガス田は、一般に、深度が極めて深く、またその雰囲気は CO_2 、 Cl^- 、 H_2S 等を含む厳しい腐食環境となっている。従って、このような油田やガス田の採掘に使用される油井鋼管の材質としては、高強度でしかも耐食性、耐応力腐食割れ性を兼ね備えた材質が要求される。

【0003】 一般に、 CO_2 、 Cl^- を含む環境下では、耐 CO_2 耐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性の優れた $13\%Cr$ マルテンサイト系ステンレス鋼管が使用される。しかし、 CO_2 や Cl^- の他、さらに H

S が共存する環境では、 $13\%Cr$ マルテンサイト系ステンレス鋼の耐硫化物応力腐食割れ性が低いことから、高価な 2 相ステンレス鋼が用いられているのが実情である。このため、耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性をも兼ね備えた油井管用の $13\%Cr$ マルテンサイト系ステンレス鋼の開発が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑み、 CO_2 、 Cl^- 、 H_2S 等を含む過酷な腐食環境下において優れた耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性に加え、耐硫化物応力腐食割れ性を有する耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、耐 CO_2 腐食性、耐 CO_2 応力腐食割れ性、耐孔食性の点では油井鋼管に適していると考えられる $13\%Cr$ マルテンサイト系ステンレス鋼に着目し、そのマルテンサイト系ステンレス鋼の耐硫化物応力腐食割れ性を十分に改善するために、 $13\%Cr$ 鋼をベースとして、種々の合金成分について、 CO_2 、 Cl^- 、 H_2S を含む環境下での耐硫化物応力腐食割れ性を調べる各種の実験を行い検討を重ねた。その結果、 C を従来よりも著しく低減した $13\%Cr$ 鋼において、 Ni 、 Mo 、 Cu 、 N 、および Ca を添加し、さらに S 、 Si 、 Al 、 O を低減することによって、良好な熱間加工性が確保されると共に、上述の環境下での耐硫化物応力腐食割れ性が著しく改善されることを見出し、本発明をなすに至った。

【0006】 具体的には、本発明の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、 $C: 0.01 \text{ mass\%}$ 以上 0.05 mass\% 以下、 $Si: 0.30 \text{ mass\%}$ 以下、 $Mn: 0.30 \text{ mass\%}$ 以上 1.20 mass\% 以下、 $P: 0.025 \text{ mass\%}$ 以下、 $S: 0.003 \text{ mass\%}$ 以下、 $Cr: 12.0 \text{ mass\%}$ 以上 14.0 mass\% 以下、 $Ni: 3.0 \text{ mass\%}$ 以上 5.5 mass\% 以下、 $Mo: 1.0 \text{ mass\%}$ 以上 2.5 mass\% 以下、 $Cu: 1.0 \text{ mass\%}$ 以上 2.5 mass\% 以下、 $Al: 0.01 \text{ mass\%}$ 以上 0.05 mass\% 以下、 $N: 0.03 \text{ mass\%}$ 以上 0.08 mass\% 以下、 $O: 0.005 \text{ mass\%}$ 以下を含有し、残部が Fe および不可避的不純物からなることを特徴とするものである。

【0007】 ここで、さらに、 $Ca: 0.001 \text{ mass\%}$ 以上 0.005 mass\% 以下、を含有することが好ましい。以下、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼について更に詳細に説明する。先ず、本発明における鋼成分限定理由について説明する。

【0008】 C は、マルテンサイト系ステンレス鋼管の強度に関係する重要な元素であるが、後述の Ni の添加

によって、焼き戻し時に耐食性や機械的性質が劣化する鋭敏化が起こりやすくなる。その鋭敏化を起こさせないためにはCを0.05mass%以下にする必要があり、また、Cを0.01mass%未満にすると製造コストが著しく上昇することから、Cを0.01~0.05mass%とした。なお、本発明では、後述するように、Cの低減による強度低下をNiの添加によって補うこととした。

【0009】Siは、通常の製鋼過程においては脱酸剤として必要な元素であるが、0.30mass%を超えるとδフェライトの発生を招き、耐CO₂腐食性を低下させ、さらに熱間加工性も低下させることから、Siを0.30mass%以下とした。Mnは、油井管用マルテンサイト系ステンレス鋼管としての強度を確保するために0.30mass%以上必要であるが、1.20mass%を超えると韌性に悪影響を及ぼすことから、Mnを0.30~1.20mass%とした。

【0010】Pは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性とともに劣化させる元素であり、その含有量は可及的に少ないことが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性を劣化させない範囲としてPを0.025mass%以下とした。

【0011】Sは、パイプ製造過程において鋼の熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、可及的に少ないことが望ましいが、0.003mass%以下に低減すれば通常の工程でのパイプ製造が可能となることから、Sの上限を0.003mass%とした。Crは、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性を維持するための主要な元素であり、耐食性の観点からは12.0mass%以上必要であるが、14.0mass%を超えるとδフェライトの発生を招き、熱間加工性が劣化することから、Crを12.0~14.0mass%とした。

【0012】Niは、保護皮膜を強固にして、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、および耐硫化物応力腐食割れ性を高めるとともに、Cを低減した13%Cr鋼の強度を上昇させるために添加されるが、3.0mass%未満ではその効果は認められず、5.5mass%を超えるとマルテンサイト組織の安定性を損なうことから、Niを3.0~5.5mass%とした。

【0013】Moは、C¹⁻による孔食に対する抵抗性を鋼に与える元素であるが、1.0mass%未満ではその効果は認められず、2.5mass%を超えるとδフェライトの発生を招き、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、および熱間加工性が低下することから、Moを1.0~2.5mass%とした。Cuは、保護皮膜を強固にして鋼中への水素の侵入を抑制し、耐硫化

物応力腐食割れ性を高める元素であるが、1.0mass%未満ではその効果が得られず、2.5mass%を超えると高温でCuSが粒界析出し、熱間加工性が低下することから、Cuを1.0~2.5mass%とした。

【0014】Alは、強力な脱酸作用を有するものの、その脱酸作用の効果は0.01mass%未満では十分でなく、0.05mass%を超えると韌性に悪影響を及ぼすことから、Alを0.01~0.05mass%とした。Nは、耐孔食性を著しく向上させる元素であるが、耐孔食性の効果は0.03mass%未満では十分ではなく、0.08mass%を超えると種々の窒化物を形成して韌性を劣化させることから、Nを0.03~0.08mass%とした。

【0015】Oは、本発明の鋼の性能を十分に発揮させるために、極めて重要な元素である。すなわち、その含有量が多いと各種の酸化物を形成して熱間加工性、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性、および韌性を著しく低下させるため、Oを0.005mass%以下とした。Caは、SをCaSとして固定しS系介在物を球状化することにより、S系介在物の周囲におけるマトリックスの格子歪を小さくして、水素のトラップ能を下げる作用がある。その効果は0.001mass%未満では顕著ではなく、0.005mass%を超えるとCaOの増加を招き、耐CO₂腐食性、耐孔食性が低下することから、Caを0.001~0.005mass%とした。

【0016】本発明の鋼は以上のような成分組成を有するものであるが、耐食性、耐応力腐食割れ性以外に、特に熱間加工性の観点からS、Si、Al、Oを著しく低減したところに大きな特徴がある。したがって、本発明の鋼を用いて油井鋼管を製造するに当っては、通常の製造工程に何ら手を加えることなく製造できる。即ち、本発明の鋼をシームレスパイプあるいは電縫鋼管に成形した後、圧延のまま、または950~1050℃の範囲内の温度に加熱して水冷や空冷により冷却し、その後、油井鋼管として必要な強度を得るために550~650℃の範囲内の温度で焼戻すのが通常である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。表1から表4までに、本発明の鋼の成分や実験結果を比較例のそれらとともに示す。比較鋼のうちA鋼（試料記号Aで表わされた鋼をいい、以下同様である）は、API（米国石油学会）規格対応の13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼であり、B鋼からL鋼までは、A鋼をベースに化学成分を調整したものであるが、いずれかの成分が本発明鋼の範囲から外れたものである。M鋼からV鋼までは、A鋼をベースに化学成分を調整した本発明鋼である。

【0018】これらの化学成分の溶鋼を十分に脱ガスし

た後、100キロ鋼塊とし、研究用モデルシームレス圧延機を用いて外径83.8mm(3.3 inches)、肉厚12.7mm(0.5 inches)のパイプを作製した。次いで各パイプから試験片素材を切り出し、1000°Cで1時間加熱した後、空冷した。さらに、表1から表4までに示すように、各鋼についてそれぞれ3種類の温度で焼き戻し、A鋼を除き、降伏強度を690~965MPa(100~140ksi)のレベルに調整した。それぞれの降伏強度を表1から表4までに示す。このように焼き戻した試験片素材から、厚さ3mm、幅30mm、長さ40mmの腐食試験片、厚さ2mm、幅20mm、長さ75mmのU曲げ応力腐食割れ試験片、および平行部の直径が6.4mmの定荷重引張応力腐食割れ試験片をそれぞれ機械加工によって作製した。U曲げ応力腐食割れ試験片は、図1に示すように、その試験片1を、曲げ治具2によって極率半径Rが8mmとなるように、板厚(t=2mm)方向に対して曲げ応力を付与した状態にしたままで試験に供した。各試験は、次の条件で実施した。

【0019】(1) 腐食試験

NaCl: 20%水溶液、CO₂: 30気圧、温度: 200°C、期間: 2週間

(2) U曲げ応力腐食割れ試験

NaCl: 20%水溶液、CO₂分圧: 30気圧、温度: 200°C、期間: 2週間

(3) 定荷重引張応力腐食割れ試験(硫化物応力腐食割れ試験)

NaCl水溶液(5%NaCl+0.5%CH₃COO⁻H+H₂O)、H₂S分圧: 0.01および0.1気圧(CO₂を混合してバランスした)、pH: 2.8および3.5(CH₃COONaの添加により調整した)、

負荷応力: 100%降伏強度、温度: 24°C、期間: 1か月

腐食試験では、試験片の重量減から計算した腐食速度、および10倍ルーペ観察により孔食発生の有無を調べた。U曲げ応力腐食割れ試験では、肉眼観察、および断面の光学顕微鏡観察により割れ発生の有無を調べた。また、定荷重引張応力腐食割れ試験では、所定時間内の破断の有無を調べた。これら各試験の結果を表1から表4までに併せて示す。

10 【0020】表1から表4までに示すように、API規格対応のA鋼の耐化物応力腐食割れ性は劣っており、B鋼からL鋼までの比較鋼は、A鋼に比べ、耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性の点では優れている場合もあるが、耐硫化物応力腐食割れ性は改善されていない。一方、M鋼からV鋼までの本発明鋼は、比較鋼よりも耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性に優れ、特に耐硫化物応力腐食割れ性が改善されている。この改善の度合はM鋼からQ鋼までのCa無添加鋼でも十分に大きいが、R鋼からV鋼までのCa添加鋼ではいっそう大きい。すなわち、Caを添加した本発明鋼は、同じH₂Sを含む環境でも、より低いpH、より高いH₂S分圧の環境への適応が可能である。Ca添加鋼を採用するか、Ca無添加鋼を採用するかは、油井またはガス井のpH、H₂S分圧の条件によって決めるべきである。このように、本発明鋼は、H₂Sを含む油井環境で油井鋼管として十分使用可能であることがわかる。なお、とくにSi、S、Oがそれぞれ本発明の範囲外であるC鋼、E鋼、K鋼は、パイプ製造の際、パイプ内面側に表面欠陥が発生し、熱間加工性が劣っていた。

20 【0021】

【表1】

区分 記号	化 学 成 分 (mass%)										焼毛炭 し温度 (°C ×1h)	降伏強 度 (MPa)	腐食速 度 (kg ·h)	腐食試験 *孔食	*U曲げ CO ₂ 圧力露 食試験 pH = 3.5	*硫化物応力腐食試験 pH = 2.8	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al							
A 0.210	0.55	0.61	0.018	0.0020	13.1	0.022	0.021	0.0070	-	700 612 3.340	● ● ● ● ●	-	-	-
B 0.053 比	0.25	0.59	0.021	0.0022	13.1	4.2	1.0	1.5	0.025	0.051	0.0033	0.0032	650 663 3.240	● ● ● ● ●	-	-	-
C 0.025 比	0.33	0.81	0.016	0.0013	13.0	4.0	1.1	1.3	0.024	0.055	0.0041	0.0028	600 638 3.310	● ● ● ● ●	-	-	-
D 0.031 比	0.22	0.80	0.028	0.0025	13.2	3.9	1.0	2.0	0.030	0.046	0.0038	0.0015	575 1011 0.035	○ ○ ○ ○ ○	-	-	-
E 0.021 比	0.26	0.62	0.020	0.0035	13.1	4.1	1.0	1.5	0.031	0.052	0.0039	0.0022	625 801 0.080	○ ○ ○ ○ ○	-	-	-
F 0.041 比	0.20	0.62	0.021	0.0023	11.7	4.2	1.5	2.0	0.035	0.045	0.0041	0.0026	575 987 0.154	● ● ● ● ●	-	-	-
													625 801 0.080	○ ○ ○ ○ ○	-	-	-
													625 801 0.080	○ ○ ○ ○ ○	-	-	-
													625 801 0.080	○ ○ ○ ○ ○	-	-	-

*: ●発生有り、○: 発生無し、**: H₂S分圧(気圧)

区 記 号	化 学 成 分 (mass%)											焼き戻 し温度 (°C x 1h)	降伏強 度 (MPa)	腐食速 度 (g/m ² .h)	腐食試験 孔食 U曲げ CO ₂ 圧力罐 食割れ	*硫化物応力腐食割れ試験				
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N					**0.01	0.1	0.01	0.1	
G	0.025	0.25	1.01	0.013	0.0018	13.5	2.5	1.5	1.5	0.023	0.059	0.0038	0.0025	600	891	0.124	●	●	●	●
H	0.021	0.20	0.60	0.018	0.0027	13.1	4.1	0.8	1.3	0.024	0.038	0.0028	0.0035	600	873	0.137	●	●	○	●
I	0.026	0.26	0.58	0.015	0.0025	13.2	4.3	2.2	0.5	0.023	0.043	0.0042	0.0028	600	794	0.155	●	●	○	●
J	0.025	0.25	0.60	0.012	0.0023	13.2	5.3	2.0	2.0	0.063	0.051	0.0048	0.0018	600	926	0.032	○	○	○	●
K	0.026	0.28	0.77	0.021	0.0020	13.1	4.5	2.0	1.5	0.024	0.027	0.0041	0.0015	600	856	0.023	○	○	○	●
L	0.031	0.24	0.80	0.017	0.0025	13.5	4.5	2.1	1.5	0.030	0.048	0.0053	0.0021	600	918	0.034	●	●	●	●
														625	849	0.035	●	●	●	●
														575	954	0.192	●	●	●	●
														625	859	0.197	●	●	●	●

*: ●発生有り、○: 発生無し、**: H₂S分圧(気圧)

* : ●発生有り、○: 発生無し、** : Hz S分圧(気圧)

40 【表4】

区分	記号	化学成分析 (mass%)										焼成度 [°C × 1h]	降伏強度 (MPa)	腐食試験 腐食速度 (g/m ² · h)	*硫化物応力腐食割れ試験					
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	O	Ca	* pH = 3.5 * pH = 2.8 * pH = 2.3					
R	0.021	0.15	1.11	0.015	0.0025	13.0	3.5	2.2	1.4	0.015	0.033	0.0623	0.0012	575	936	0.030	○	○	○	
S	0.026	0.26	0.47	0.020	0.0021	12.4	3.1	1.2	2.2	0.025	0.045	0.0046	0.0021	600	903	0.026	○	○	○	
本 発 明 例	T	0.031	0.26	0.66	0.018	0.0025	13.5	4.1	1.6	1.3	0.034	0.045	0.0041	0.0032	625	814	0.029	○	○	○
V	0.043	0.27	0.81	0.021	0.0012	13.2	4.6	2.0	1.1	0.031	0.005	0.0034	0.0043	600	902	0.032	○	○	○	
														625	807	0.033	○	○	○	
														575	946	0.036	○	○	○	
														600	900	0.032	○	○	○	
														575	946	0.033	○	○	○	
														600	902	0.032	○	○	○	
														575	946	0.034	○	○	○	
														625	811	0.033	○	○	○	
														575	938	0.042	○	○	○	
														600	949	0.035	○	○	○	
														625	897	0.036	○	○	○	

*: ●:発生有利、○:発生無し、**:H₂S分圧(気圧)

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明の耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、C含有量を従来よりも著しく低減した13%Cr鋼にNi、Mo、Cu、及びNを添加し、さらにS、Si、Al、Oを低減することによって良好な熱間加工性を示し、さらにCO₂、H₂S、C₁を含む厳しい腐食環境においては十分な耐食性および耐応力腐食割れ性を示し、しかも高強度を確保し得るものである。し

たがって上述のような過酷な環境下で使用される油井鋼管用の鋼として好適に使用し得るものである。

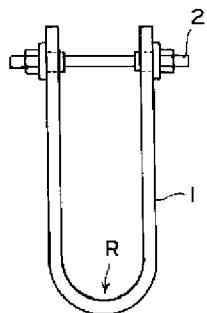
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例におけるU曲げ応力腐食割れ試験片の応力付与状態を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 試験片
- 2 曲げ治具

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古君 修

愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内

(72)発明者 丹羽 春穂

愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内